



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0065220
(43) 공개일자 2021년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 30/02 (2006.01) C22C 19/03 (2006.01)
C22C 19/07 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01) C22C 9/05 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 30/02 (2013.01)
C22C 19/03 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0153046

(22) 출원일자 2019년11월26일

심사청구일자 2019년11월26일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

홍순익

대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68 103동
1006호 (도룡동, 현대아파트)

송재숙

대전광역시 중구 계백로1716번길 87 303동 501호
(문화동, 센트럴파크3단지아파트)

심상훈

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 학생생
활관 12동 1006호

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 10 항

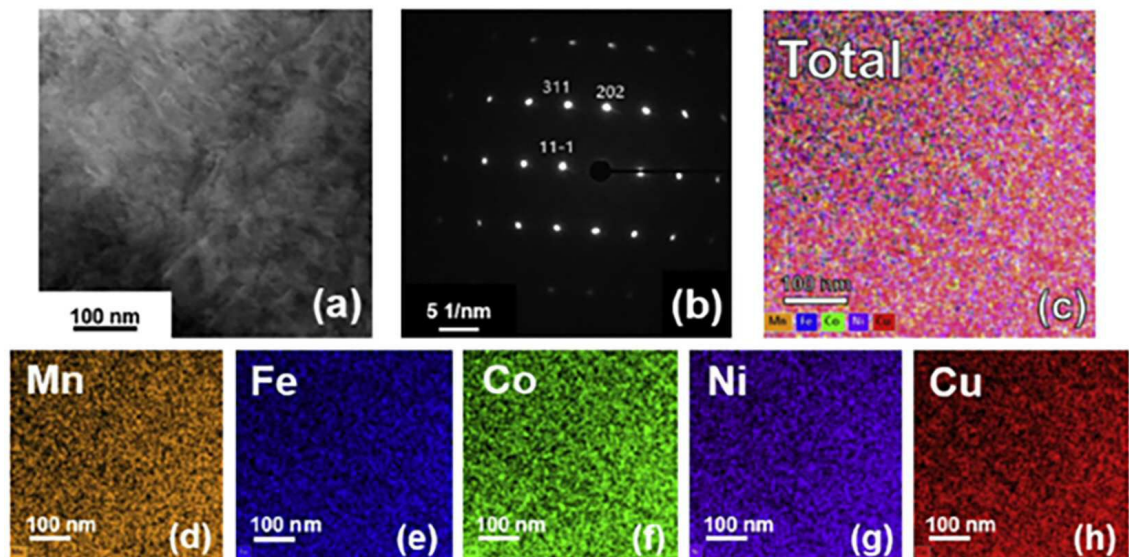
(54) 발명의 명칭 나노 조성분리 층상구조를 갖는 고엔트로피 합금 및 그 제조방법

(57) 요약

나노 조성분리 층상구조를 갖는 고엔트로피 합금 및 그 제조방법이 제공된다.

본 발명의 나노층상구조 고엔트로피 합금은, 원자%로, Fe: 5% 초과 40% 이하, Ni: 5% 초과 40% 이하, Co: 5% 초과 40% 이하 및 Mn: 5% 초과 40% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 3종 이상의 합금 원소와, 여기에, Cu: 5% 초과 40% 및 V: 5% 초과 40% 이하 중 하나 이상의 합금원소를 첨가하여 이루어진다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C22C 19/07 (2013.01)

C22C 38/04 (2013.01)

C22C 38/08 (2013.01)

C22C 9/05 (2013.01)

C22C 9/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016-1856-03

부처명 미래창조과학부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업

연구과제명 고엔트로피합금에 나노구조제어 및 복합강화에 의한 성능향상 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 충남대학교

연구기간 2016.05.01 ~ 2022.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

원자%로, Fe: 5% 초과 40% 이하, Ni: 5% 초과 40% 이하, Co: 5% 초과 40% 이하 및 Mn: 5% 초과 40% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 3종 이상의 합금 원소와, 여기에, Cu: 5% 초과 40% 및 V: 5% 초과 40% 이하 중 하나 이상의 합금원소를 첨가하여 이루어지는 나노층상구조 고엔트로피 합금.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 고엔트로피 합금의 기지조직 내에는 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 균일하게 형성되어 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 나노층상구조 고엔트로피 합금.

청구항 3

제 1항에 있어서, C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0% 및 B: 0.01~5.0% 중 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노층상구조 고엔트로피 합금.

청구항 4

원자%로, Fe: 5% 초과 40% 이하, Ni: 5% 초과 40% 이하, Co: 5% 초과 40% 이하 및 Mn: 5% 초과 40% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 3종 이상의 합금 원소와, 여기에, Cu: 5% 초과 40% 및 V: 5% 초과 40% 이하 중 하나 이상의 합금원소를 첨가하여 이루어지는 금속재료를 준비하는 단계;

상기 준비된 금속 재료를 용융하여 합금을 제조하는 단계;

상기 제조된 합금을 800~1250℃의 온도범위에 균질화 열처리하는 단계; 및

상기 균질화 열처리 후 냉각하는 단계; 를 포함하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 냉각된 합금을 가공하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 가공된 합금을 350~1000℃의 온도범위로 0.5~72시간 동안 유지하는 열처리하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 상기 냉각 후, 상기 합금의 기지조직 내에는 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 균일하게 형성되어 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 8

제 4항에 있어서, 상기 금속재료는 C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0% 및 B: 0.01~5.0% 중 1종 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 9

제 4항에 있어서, 상기 금속 재료를 합금화하기 위한 방법으로, 주조, 아크 용해, 분말 야금법, 용사주조법, 용사코팅법, 분사코팅법 및 3D-printing법 중 선택된 하나의 방법을 이용하는 것을 특징으로 하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

청구항 10

제 5항에 있어서, 냉각된 합금을 단조, 압출, 압연, 인발 중 하나의 방법을 이용하여 가공하는 것을 특징으로 하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 합금기지 내에 저온에서 안정한 조성이 다른 같은 결정구조의 안정한 상을 열처리에 의해 나노 크기로 균일하게 분리시켜 높은 기계적 특성을 나타내는 나노 조성분리 층상구조 고엔트로피 합금에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 고온에서는 단상, 그리고 냉각 시에 열역학적으로 상 분리가 일어나는 3종류 이상의 합금원소를 포함한 합금을 주조하여 균질화 처리 공정을 적용한 후 냉각단계에서 합금 기지 내에 결정구조는 같으나 조성이 다른 상을 3~500nm 크기로 형성시키고 균일하게 분포시켜 강도 및 가공경화 속도를 증가시켜 기계적 특성이 더욱 향상된 나노 조성분리 층상구조 고엔트로피 합금 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 몇 년간 고 엔트로피 합금(High entropy alloy)으로 지칭된 새로운 종류의 물질들이 제안, 개발되고 있다.

[0004] 상기 고엔트로피 합금이란 금속간화합물 형성을 통해 자유에너지 감소에 의한 화합물의 형성보다는 여러 원소의 혼합에 의해 배열 엔트로피(Configuration Entropy)의 증가가 커서 전체 자유에너지를 감소시켜 여러 합금원소가 혼합된 고용체가 형성되는 합금을 의미한다.

[0006] 상기 고엔트로피 합금은 비특허문헌 1을 통해 알려지게 되었다. 상기 비특허문헌 1에서, 비정질 합금 또는 복잡한 금속간화합물이 형성될 것으로 예상하고 제조한 다원소 합금 $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$ 이 예상과 달리 결정질의 FCC(Face Centered Cubic) 고용체로 형성되어 흥미를 불러 일으킨 합금이다. 상기 고 엔트로피 합금은 기존의 합금과 달리 다종성분의 합금원소가 비슷한 비율로 혼합됨에도 불구하고 단상을 이루는 특이한 특성을 가지며, 이는 혼합에 의한 배열 엔트로피가 큰 합금계에서 발견된다.

[0007] 고엔트로피 합금과 관련된 선행기술로서 특허문헌 1과 2가 있다. 상기 특허문헌 1은 다종 금속성분으로 V, Nb, Ta, Mo, Ti 등의 각 원소를 ± 15 atomic% 이하의 편차로 포함되는 5종 이상의 금속 성분을 함유하며 첨가된 모든 원소가 주 원소로서 작용하는 합금 시스템으로 면심입방 및/또는 체심입방 구조의 단상 고용체로 구성되는 고경도(hardness) 및 고탄성(modulus)을 구현하는 고 엔트로피 합금을 개시하고 있다. 그러나, 위와 같은 특허문헌 1은 고가의 무거운 합금원소들이 여러 종류 첨가되고, 첨가된 합금원소들 사이의 용융점 차이로 인한 제조공정의 어려움이 있다.

- [0009] 한편, 특허문헌 2는 세라믹 상(대표적으로 텅스텐 카바이드)과 다중 성분 고 엔트로피 합금 분말을 분말 야금공정을 통해 제조된 고경도를 구현하는 고 엔트로피 합금에 관한 것으로서, 면심입방 및/또는 체심입방 구조의 단상 고용체로 구성되어 우수한 기계적 특성을 구현하는 기술이다. 그러나, 상기 특허문헌 2와 같이, 세라믹계 물질을 사용하여 합금을 제조하는 경우에는 고온의 공정이 필요하기 때문에 제조가 어렵다는 문제가 있다.
- [0010] 특허문헌 1과 특허문헌 2와 같이, 금속이나 세라믹 합금원소들을 이용하는 고엔트로피 합금은 우수한 기계적 물성을 갖기 때문에 금속 분야 신소재로 주목을 받고 있으며, 최근에는 고온 기계적 특성과 저온 기계적 특성 등 극한환경 물성에서도 우수한 특성을 나타내고 있는 것으로 알려지면서 다양한 연구가 계속되고 있으나, 대부분의 연구가 고엔트로피 합금을 형성하기 쉬운 동일분율(Equiatom)로 구성된 고엔트로피 합금을 제조하여 기계적 특성 및 물리적 특성을 평가하는 수준에 머물고 있으며, 미세구조를 이용하는 고엔트로피 합금을 기반으로 보다 향상된 기계적 특성을 얻기 위한 합금개발에 대한 연구가 미비한 실정이다.
- [0011] 또한 이러한 엔트로피의 증가에 의한 미세구조 및 기계적 특성의 변화를 균등조성 뿐만 아니라 비균등조성에 적용하는 경우 새로운 특성이 유도되거나 기존 특성이 더욱 향상될 가능성이 큼에도 불구하고, 기존 합금계에 고엔트로피 개념을 적용하여 특성을 개선하는 연구 및 발명이 이루어지지 않고 있는 상황이다.
- [0012] 또한 최근에는 열역학적 관점에서 상분리 개념을 고엔트로피 합금에 적용하는 방법으로 상 분리를 일으키는 합금원소를 이용하여 고엔트로피 합금을 설계 및 구조하는 연구 및 발명들의 관심이 고조되고 있으며, 일례로 열역학적으로 상분리 경향이 있는 합금원소가 첨가되는 경우, 다성분 고엔트로피합금은 상분리에 의해 혼합엔탈피 (ΔH_{mix})과 원자들간의 크기 차이에 의한 격자변형을 고려한 격자 탄성 변형에너지(ΔH_{el})가 감소하는 경우 열역학적으로 안정한 상분리가 일어나 나노층상구조의 형성이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 미국 공개특허 US 2013/0108502 A1
(특허문헌 0002) 미국 공개특허 US 2009/0074604 A1

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) Matreial Science and Engineering A, Volumes 375-377, July 2004, page 213-218.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 일측면은, 나노크기 간격의 상분리가 열역학적으로 자발적으로 일어날 수 있을 정도의 상분리 경향이 있는 합금으로 구성되고, 일부 원자들은 다른 전이 금속과 높은 양의 3종류 이상의 합금원소를 포함하는 합금을 고온에서 균질화처리한 후, 냉각 시에 합금기지 내에 격자구조는 같되 조성이 다른 상을 3~700nm 나노 크기로 균일하게 형성시켜 강도를 높이고, 가공경화 속도를 증가시켜 강도와 연성을 동시에 증가시킬 수 있는 나노층상 구조를 갖는 고엔트로피 합금 및 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.
- [0017] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자가 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
[0020] 원자%로, Fe: 5% 초과 40% 이하, Ni: 5% 초과 40% 이하, Co: 5% 초과 40% 이하 및 Mn: 5% 초과 40% 이하로 이

루어진 그룹에서 선택된 3종 이상의 합금 원소와, 여기에, Cu: 5% 초과 40% 및 V: 5% 초과 40% 이하 중 하나 이상의 합금원소를 첨가하여 이루어지는 나노층상구조 고엔트로피 합금에 관한 것이다.

[0022] 상기 고엔트로피 합금의 기지조직 내에는 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 균일하게 형성되어 분포될 수 있다.

[0024] 본 발명의 고엔트로피 합금은 C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0% 및 B: 0.01~5.0% 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0026] 또한 본 발명은,

[0027] 원자%로, Fe: 5% 초과 40% 이하, Ni: 5% 초과 40% 이하, Co: 5% 초과 40% 이하 및 Mn: 5% 초과 40% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 3종 이상의 합금 원소와, 여기에, Cu: 5% 초과 40% 및 V: 5% 초과 40% 이하 중 하나 이상의 합금원소를 첨가하여 이루어지는 금속재료를 준비하는 단계;

[0028] 상기 준비된 금속 재료를 용융하여 합금을 제조하는 단계;

[0029] 상기 제조된 합금을 800~1250℃의 온도범위에 균질화 열처리하는 단계; 및

[0030] 상기 균질화 열처리 후 냉각하는 단계; 를 포함하는 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금의 제조방법에 관한 것이다.

[0032] 본 발명에서는 상기 냉각된 합금을 가공하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명에서는 상기 가공된 합금을 열처리하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

[0036] 상기 냉각 후, 상기 합금의 기지조직 내에는 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 균일하게 형성되어 분포될 수 있다.

[0038] 본 발명에서 상기 금속재료는 C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0% 및 B: 0.01~5.0% 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0040] 상술한 바와 같은 구성의 본 발명의 나노층상 구조 고엔트로피 합금은, 주조시 dendrite 조직을 갖는 합금을 균질화처리한 후 냉각 단계에서 합금기지 내에 결정구조는 같으나 조성이 다른 상을 3~700nm 간격으로 열역학적으로 유도하여 좁은 간격의 나노층상구조를 균일하게 분포시켜 강도를 높이고, 가공경화 속도를 증가시켜 강도와 연성을 동시에 증가시킬 수 있다. 또한 강도 또는 가공성 증진을 위하여 C, N, B 합금원소 중 1종 이상을 포함함으로써 석출물을 형성하거나 가공경화 특성뿐만 아니라 고용 강화에 의한 특성 향상도 도모할 수 있다.

[0041] 본 발명의 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금은 기계적 특성이 크게 향상되어, 저온에서 우수한 인성 및 고강도가 요구되는 해양플랜트, 극한환경 구조 소재로 응용될 수 있을 뿐만 아니라 원자력 압력용기, 피복관, 화력 발전용 터빈 블레이드 등의 고온 소재로 응용 등 고 엔트로피 합금의 보다 다양한 활용이 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 제조방법 일예를 나타낸 순서도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 중 발명에 1의 미세조직을 관찰한 전자현미경(TEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 중 발명에 1 미세조직을 관찰한 전자현미경(STEM) 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 중 발명에 2의 미세조직을 관찰한 전자현미경(TEM) 사진이다.

도 5(a-b)는 본 발명의 실시예 중 발명에 2의 미세조직을 관찰한 전자현미경(STEM) 사진이다.

도 6는 본 발명의 실시예 중 발명에 1 및 발명에 2의 XRD 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명을 설명한다.

[0045] 본 발명의 발명자들은 최근 고강도와 고연성의 기계적 특성을 나타내는 새로운 소재개발에 대한 연구를 행하였다. 그 결과, 열역학적으로 고강도의 석출상의 석출 유도를 고전적인 석출경화형 합금이 아니라, 연성상으로 나노 간격의 상분리가 일어나는 경우에도 강도가 급증하는 개념을 고엔트로피 합금에 적용할 수 있음에 착안하였다. 구체적으로, 상 분리를 일으키는 3종류 이상의 합금원소를 이용하여 고엔트로피 합금을 설계 및 주조하되, 열역학적으로 상분리 경향이 너무 강한 합금원소가 포함되는 경우, 10~100 μm 간격의 상분리가 일어나 강도증진 효과가 적으므로, 나노크기 간격의 상분리가 일어날 수 있을 정도의 상분리 경향이 있는 합금원소를 포함시키는 합금 설계 방안을 찾아내었다. 그리고 이와 같이 설계된 합금을 주조하고, 주조된 합금을 균질화 처리 후 냉각하면, 냉각 단계에서 합금기지 내에 결정구조는 같으나 조성이 다른 상을 3~700nm 간격으로 균일하게 형성 분포시킬 수 있어 우수한 강도와 연성을 구현할 수 있음을 인지하고 본 발명에 이르게 되었다.

[0047] 이하, 본 발명의 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금에 대해 상세히 설명한다.

[0048] 먼저, 일반적인 합금에서 단상이 형성되는 메커니즘은 하기 관계식 2의 깁스 자유에너지로 설명될 수 있다.

[0049] [관계식 1]

$$\Delta G = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S$$

[0051] 상기 관계식 1에서 깁스자유에너지는 혼합 엔탈피(ΔH_{mix})와 엔트로피(ΔS)항으로 나타낼 수 있다. 혼합 엔탈피(ΔH_{mix})가 증가하면 상분리 특성이 증가하고 엔트로피(ΔS)항이 증가하면 균일한 혼합 고용체 형성 가능성이 증가한다.

[0052] 본 발명에 따른 나노구조층상구조를 갖는 다성분 고엔트로피합금에서는 혼합엔탈피(ΔH_{mix})와 엔트로피(ΔS)항 외에서 원자들간의 크기 차이에 의한 격자변형을 고려한 격자 탄성 변형에너지를 도입하여야 상분리를 정확하게 예측할 수 있다. 따라서 다성분 고엔트로피 합금의 상분리 예측을 위해서는 격자 탄성 변형에너지를 도입한 아래의 관계식 2에 따른 변형된 깁스자유에너지를 사용하여야 한다. 하기 관계식 2에서 격자 탄성 변형 에너지(ΔH_{el})는 용질과 용매 사이의 원자 크기 불일치로 인한 탄성 변형 에너지(ΔH_{el})의 영향을 나타낸다.

[0053] [관계식 2]

$$\Delta G = \Delta H_{\text{mix}} + \Delta H_{\text{el}} - T \Delta S$$

[0055] FCC 고용체 형성을 위한 탄성 변형 에너지(ΔH_{el})의 범위는 $0 \leq \Delta H_{\text{el}} \leq 6.05 \text{ kJ mol}^{-1}$ 임이 알려져 있으며, 화학 혼합 엔탈피(ΔH_{mix}) 대 격자 변형 에너지(ΔH_{el}) 기준으로 FCC 고용 영역은 $0 < \Delta H_{\text{el}} \leq 6.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ 및 $-10.7 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ 범위에 있다. 그러나, 이러한 FCC 고용체 안정 영역에서도, 상분리에 의해 ΔH_{el} 및 ΔH_{mix} 값이 감소하는 경우, FCC 단일 고용체를 형성하지 않고 상분리가 일어남을 본 발명자들이 발견하였으며, 이를 이용하여 열처리에 의한 자발적인 나노간격의 상분리를 형성하는 합금의 설계 및 제조가 가능하다.

[0057] 본 발명에서는 기지와 같은 fcc 구조를 갖는 상이 나노 크기로 분리되며, 상기 분리되는 상의 격자 상수는 기지의 격자 상수와 매우 근접하여 분리된 회절 피크/스팟이 약하게 관찰되거나 또는 구별할 수 없다. 이는 분리된

두 상 사이의 정합 계면의 계면 에너지 및 불일치 변형 에너지는 무시할 수 있을 만큼 작기 때문이다. 따라서 본 발명의 합금에서 분리된 상은 동일한 FCC 구조를 갖기 때문에, 상 조성은 격자 변형 에너지뿐만 아니라 계면 에너지를 최소화하는 방식으로 조정되고 균형이 이루어지게 된다.

[0059] 이러한 본 발명의 나노층상구조를 갖는 고엔트로피 합금은, 원자%로, Fe: 5% 초과 40% 이하, Ni: 5% 초과 40% 이하, Co: 5% 초과 40% 이하 및 Mn: 5% 초과 40% 이하로 이루어진 그룹에서 선택된 3종 이상의 합금 원소와, 여기에, Cu: 5% 초과 40% 및 V: 5% 초과 40% 이하 중 하나 이상의 합금원소를 첨가하여 이루어진다.

[0061] 본 발명에서 상기 Fe, Mn, Ni, Co, V 및 Cu는 고엔트로피 합금을 구성하는 원소로서, 4주기 전이원소 그룹이며, 원자반경의 차이 등이 작아 고용체 등을 이루기 적합한 원소이다. 상기 Ni, Mn, Cu는 면심입방(FCC) 고용체, V는 체심입방 고용체를 촉진하는 원소이며, Co는 조직을 미세화시킨다. 상기 원소 중 Cu 및 V 함량이 5% 초과, 40% 이하인 이유는 가능한 한 엔트로피를 극대화시키되, 기본 FCC 구조를 유지하며, 기지에서 상 분리 특성을 높게 하기 위함이다. Fe, Mn, Ni, Co 함량이 5% 초과, 40% 이하인 이유는 엔트로피를 극대화시키고 각 상에서 고용강화 효과를 높이기 위함이다.

[0063] 본 발명의 고엔트로피 합금은 C: 0.01~5.0%, N: 0.01~5.0% 및 B: 0.01~5.0% 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 C, N 및 B는 침입형 원소로 열처리시 석출물을 형성하거나 전위와 반응하여 쌍정 또는 상변태를 유도하여 twin boundary 나 phase boundary가 전위의 이동을 방해하여 가공경화 속도를 증가시킨다. 상기 C, N 과 B의 함량을 각각 0.01~5%로 하는 것은, 이들 원소가 0.01% 미만으로 너무 적은 경우에는 석출물을 생성하기 어렵거나 전위와의 반응능력이 너무 작고, 5%를 초과하는 경우에는 격자뒤틀림이 심하고 고용한도를 벗어나 기지를 취화시키며, 전위와의 반응 효율성이 감소하기 때문이다.

[0066] 한편 본 발명의 고엔트로피 합금의 기지조직 내에는 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 균일하게 형성되어 분포될 수 있다.

[0067] 즉, 본 발명에서는, 고엔트로피 합금기지 내에 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 형성되고 균일하게 분포시킴으로써 기존의 고엔트로피 합금보다 연성, 인성 및 강도가 향상된 나노층상구조의 고엔트로피 합금을 주조, 균질화 열처리 공정 외에 추가적인 공정 없이 제공할 수 있다.

[0069] 다음으로, 본 발명의 나노층상구조 고엔트로피 합금의 제조방법에 대해 상세히 설명한다.

[0070] 본 발명의 나노층상구조 고엔트로피 합금의 제조방법은, 상기 합금 조성성분을 갖는 금속재료를 준비하는 단계; 상기 준비된 금속 재료를 용융하여 합금을 제조하는 단계; 상기 제조된 합금을 800~1250℃의 온도범위에 균질화 열처리하는 단계; 및 상기 균질화 열처리 후 냉각하는 단계; 를 포함한다.

[0072] 도 1은 본 발명의 제조방법의 개략적인 순서를 나타내었다.

[0073] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에서는 먼저, 상기와 같은 합금 조성성분을 갖는 금속재료를 용융한 후 합금을 제조한다.

[0074] 상기 용융과정은 제조된 금속 재료를 합금화하기 위한 것으로서, 본 발명에서는 그 방법에 대해 특별히 한정하지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에 통상 행해지는 방법에 의한다. 예를 들어, 주조, 아크 용해, 분말 야금법, 용사주조법, 용사코팅법, 분사코팅법, 3D-printing 법 등을 통해서 상기 합금으로 제조한다.

[0076] 다음으로, 본 발명에서는 상기 제조된 합금을 균질화 열처리한다. 나노층상구조 고엔트로피 합금은 다양한 원소가 혼합되어 있으므로, 충분한 확산을 유도하기 위해서 균질화 열처리를 행한다. 상기 균질화 열처리는 850~1250℃의 온도범위에서 1~48시간 유지하는 것이 바람직하다. 만일 균질화열처리 온도가 850℃ 미만이면 합

금원소들이 합금기지내에 균일하게 고용되는데 많은 시간이 필요하며, 1250℃를 초과하면 일부 합금원소들이 부분 용융을 일으키는 문제를 야기시킬 수 있다.

[0078] 상기 균질화 열처리 후에는 냉각을 행한다.

[0079] 본 발명에서는 상기 냉각 방식을 특별히 한정하지 않으므로, 수냉, 유냉, 공냉 등의 방식으로 행할 수 있다. 상기 냉각 과정을 통해 기지조직에서 나노 크기의 조성이 다른 상이 분리되어 균일하게 분포되도록 한다. 구체적으로, 상기 합금원소 조성을 갖는 고용체 단상의 구조를 갖는 주조 잉고트를 균질화 열처리 후 냉각하면, 냉각 단계에서 합금기지 내에 결정구조는 같으나 조성이 다른 상이 3~700nm 크기로 균일하게 형성되고 분포될 있으므로, 기존 고엔트로피 합금보다 연성, 인성 및 강도가 향상된 나노층상구조 고엔트로피 합금을 제조할 수 있다.

[0081] 그리고 본 발명에서는 상기 냉각된 합금을 가공하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다. 즉, 본 발명에서는 상기 균질화 처리 후 냉각된 합금을 단조, 압출, 압연, 인발 등 중 하나의 방법을 이용하여 가공할 수 있다.

[0083] 이후, 본 발명에서는 상기 가공된 합금을 열처리하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 열처리 공정은 석출상, 쌍정, 상변태에 의한 다양한 형상의 상변태 석출물들을 기지에 골고루 석출시키기 위한 공정으로서, 350~1000℃의 온도범위로 0.5~72시간 동안 유지함이 바람직하다. 만일 상기 열처리온도가 350℃ 미만이면 합금원소를 기지내에 석출시키기 어려우며, 1000℃를 초과하면 기지내에 석출되었던 합금원소들이 합금기지내로 재고용되는 현상이 나타나 석출효과가 떨어지는 문제를 발생시킬 수 있다. 이어, 본 발명에서는 상기 열처리된 합금을 통상의 방법을 이용하여 상온으로 냉각한다. 이때 냉각은 상기와 마찬가지로, 수냉, 유냉, 공냉, 노냉 등의 방식으로 행할 수 있다.

[0085] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다.

[0086] (실시예)

[0087] 먼저, 하기 표 1과 같이 비교예 1 내지 2, 발명예 1 내지 10의 나노층상구조 고엔트로피 합금을 제조하였다.

[0088] 구체적으로, 하기 표 2의 조성(at%)을 갖는 금속 재료를 준비하고, 이를 진공 분위기에서 아크 용해(Arc Melting)하여 합금을 제조하였다. 이후, 1100℃에서 24시간 균질화 열처리를 수행한 후 냉각하였다.

[0089] 이후 냉각된 각 합금을 압연 가공한 후, 이를 850℃에서 1시간 동안 열처리하여 최종 합금 제품을 제조하였다.

[0091] 한편, 상기와 같이 제조된 나노층상구조 고엔트로피 합금에 대해서는 1mm 두께의 판재 만들어, 인장시험을 수행하여 그 기계적 물성을 평가하고 이를 표 2에 함께 병기하였다.

표 1

구분	합금	인장강도(MPa)	항복강도(MPa)	연신율(%)
비교예 1	Co ₂₀ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Mn ₂₀ Ni ₂₀	496	336	68
비교예 2	Co ₂₅ Ni ₂₅ Fe ₂₅ Mn ₂₅	784	532	60
발명예 1	Cu ₂₀ Co ₂₀ Fe ₂₀ Mn ₂₀ Ni ₂₀	910	868	40
발명예 2	Cu ₃₀ Co _{17.5} Fe _{17.5} Mn _{17.5} Ni _{17.5}	935	875	45
발명예 3	Cu ₄₀ Co ₁₅ Fe ₁₅ Mn ₁₅ Ni ₁₅	920	870	42
발명예 4	V ₂₅ Co ₂₅ Fe ₂₅ Mn ₂₅	865	760	50
발명예 5	Cu ₂₀ Co ₂₀ Fe ₂₀ Mn ₂₀ Ni _{19.7} Co _{0.3}	960	883	41
발명예 6	Cu ₂₀ Co ₂₀ Fe ₂₀ Mn ₂₀ Ni _{19.7} Ni _{0.3}	925	860	52

발명예 7	$\text{Cu}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{19.7}\text{B}_{0.3}$	900	843	43
발명예 8	$\text{Cu}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{24.7}\text{C}_{0.3}$	890	795	38
발명예 9	$\text{Cu}_{20}\text{Co}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{19.4}\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.3}$ 3	945	887	42
발명예 10	$\text{V}_{25}\text{Co}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{24.4}\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.3}$	886	760	53

[0093] 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명의 조성을 만족하고, 단상의 고용체 기지조직에 나노 크기의 조성이 다른 분리상들이 균일하게 분포하는 발명예 1 내지 4의 경우와, 기지 조직 내에 나노 크기의 조성이 다른 분리상들이 균일하게 분포하고 석출물 또는 쌍정, 상변태에 의한 다양한 형상의 상변태 석출물이 동시에 존재하는 발명예 5 내지 10의 경우에 비교예 1에 비해 우수한 강도와 연성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0095] 도 2는 본 발명의 실시예 중 발명예 1의 미세조직을 관찰한 전자현미경(TEM) 사진이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 기지 내에 분리된 상들이 나노 크기로 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

[0097] 도 3은 본 발명의 실시예 중 발명예 1 미세조직을 관찰한 전자현미경(STEM) 사진이다. 도 2에서 나노 크기로 분리된 상들의 조성이 다르며, 다른 조성의 상임에도 불구하고 전자회절 pattern이 분리가 되지 않아, 격자구조가 같거나 격자상수도 유사함을 나타내고 있다.

[0099] 도 4는 본 발명의 실시예 중 발명예 2의 미세조직을 관찰한 전자현미경(TEM) 사진이다. 도 4에서 보여 주는 바와 같이 기지 내에 분리된 상들이 나노 크기로 균일하게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

[0101] 도 5는 본 발명의 실시예 중 발명예 2의 미세조직을 관찰한 전자현미경(STEM) 사진으로서, 도 5(a)는 나노 크기로 분리된 상들의 조성이 다르며, 다른 조성의 상임에도 불구하고 전자회절 pattern이 분리가 되지 않아, 분리된 조성이 다른 상들이 격자구조가 같고 격자상수도 유사함을 나타내며, 도 5(b)는 기지 내에 분리된 상들 사이에 화살표로 표시된 전위들이 제한되어 분포하고 있음을 보여주며, 전위의 나노크기 상 사이의 분포에 의하여 강도가 개선될 수 있음을 보여주고있다.

[0103] 도 6는 본 발명의 실시예 중 발명예 1 및 발명예 2의 XRD 분석 그래프이다. 상기 발명예 1 및 발명예 2는 주조 후에는 피크가 분리되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 균질화 처리 후에 다른 조성의 두 상의 피크가 합쳐지며, 이는 두 상이 조성이 다름에도 같은 격자구조와 유사한 격자상수를 갖고 있음을 보여준다.

[0105] 한편 본 실시예의 발명예 1(도 2-3) 및 발명예 2(도 4-5)의 전자현미경 분석에서 두 개의 같은 fcc 구조를 갖는 상이 나노 크기로 분리되며, 상의 격자 상수는 기지의 격자상수와 매우 근접하여 분리된 회절 피크/스팟이 약하게 관찰되거나 또는 구별할 수 없다. 이는 분리된 두 상 사이의 정합 계면의 계면 에너지 및 불일치 변형 에너지는 무시할 수 있을 만큼 작기 때문이다. 이러한 분리된 상에서 분리된 회절패턴이 관찰되지 않는 것은 조성이 다른 두 상이 비슷한 격자상수를 갖는 같은 구조의 상으로 이루어져 있음을 증명한다 (도 3, 도 5(a)). 이러한 현상은 여태까지 일반적인 금속에서는 관찰되지 않은 현상으로, 본 발명의 합금원으로 이루어진 다성분합금에서만 관찰되는 현상으로 처음으로 발견되었다.

[0106] 따라서 본 발명의 합금에서 분리된 상은 동일한 FCC 구조를 갖기 때문에, 상 조성은 격자 변형 에너지뿐만 아니라 계면 에너지를 최소화하는 방식으로 조정되고 균형이 이루어질 수 있다.

[0108] 또한 본 발명에서 나노 스케일 분리가 관찰되었고 분리된 상의 대략적인 조성이 분석되었기 때문에, 나노 스케

일로 분리된 구조의 안정성 및 분리가능성은 분리되기 전 단일 고용체상의 혼합엔탈피(ΔH_{mix}) 및 격자 변형 에너지(ΔH_{el})을 분리된 후의 ΔH_{mix} 및 ΔH_{el} 값과 비교함으로써 알 수 있다. 상 분리 및 상 안정성에 대한 혼합 엔탈피(ΔH_{mix}) 및 격자 변형 에너지(ΔH_{el})을 단일 FCC 상과 2 개의 FCC 상으로 분리 전/후의 ΔH_{mix} 및 ΔH_{el} 의 차이를 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	상(Phase)	$\Delta H_{\text{mix}}(\text{kJ mol}^{-1})$		$\Delta H_{\text{el}}(\text{kJ mol}^{-1})$	
발명예 1	Single phase	2.08		0.93	
	Co-Fe rich phase	2.62	Average	0.86	Average
	Cu rich phase	2.51	2.56	0.65	0.76
발명예 2	Single phase	1.75		0.85	
	Co-Fe rich phase	-0.79	Average	0.10	Average
	Cu rich phase	3.79	1.50	0.66	0.38

[0110] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 발명예 1 및 발명예 2에서 단일 FCC 단계에서 두 개의 FCC 단계로 분리하기 전/후에 계산된 ΔH_{mix} 및 ΔH_{el} 은 ($0 < \Delta H_{\text{el}} \leq 6.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ 및 $-10.7 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) 범위 내에 있는 것으로 계산되었다.

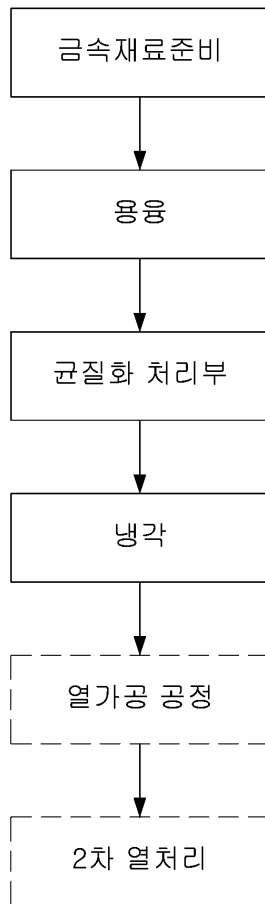
[0111] 그리고 두 합금에서 FCC 단일상의 혼합엔탈피(ΔH_{mix})는 발명예 1에서 2.08 kJ mol^{-1} 및 발명예 2에서 1.75 kJ mol^{-1} 로 계산되었으며, 평균 혼합 엔탈피(ΔH_{mix})는 발명예 1에서 두 개의 FCC상 구조로 분리 될 때 증가한 반면, 발명예 2에서는 약간 감소하였다. 발명예 1 및 발명예 2의 두 합금 모두 상 분리시 격자 변형 에너지(ΔH_{el})가 감소하였는데, 이는 계면 불일치 및 격자 변형 에너지 모두 감소하면서 상 분리가 유도되고 상 안정성이 균형을 이루게 되기 때문이다.

[0112] 본 발명 합금에서 상분리 후의 ΔH_{mix} 및 ΔH_{el} 의 변화가 크지 않아 상분리의 원동력이 작아서 상분리 간격이 나노미터 크기로 감소하게 된다. 나노크기의 상분리로 인하여 전위의 이동이 용이하지 않아 강도가 증가할 수 있는 것이다(도 5b).

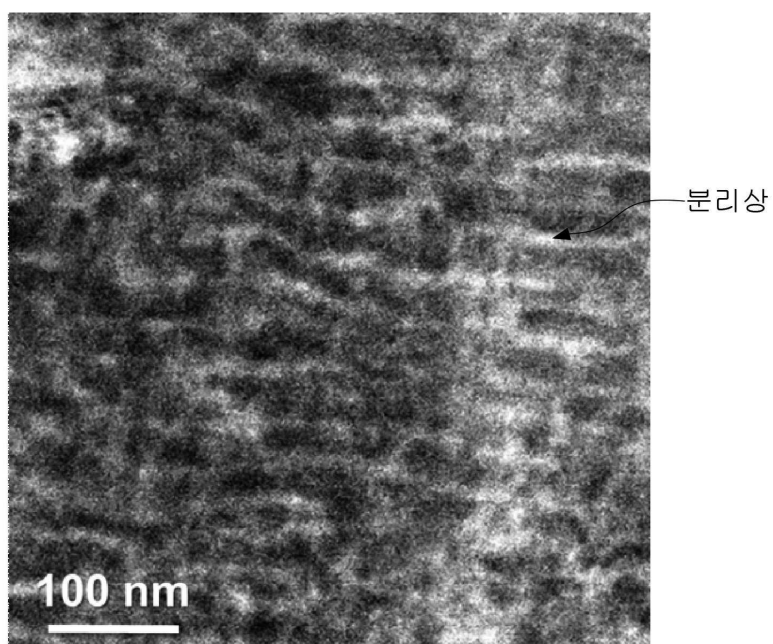
[0114] 본 발명은 상기 구현 예 및 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 구현 예 및 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해 해야만 한다.

도면

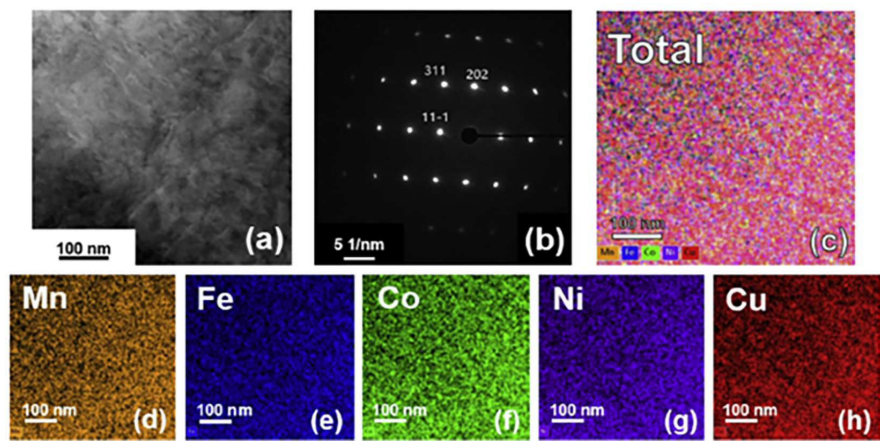
도면1



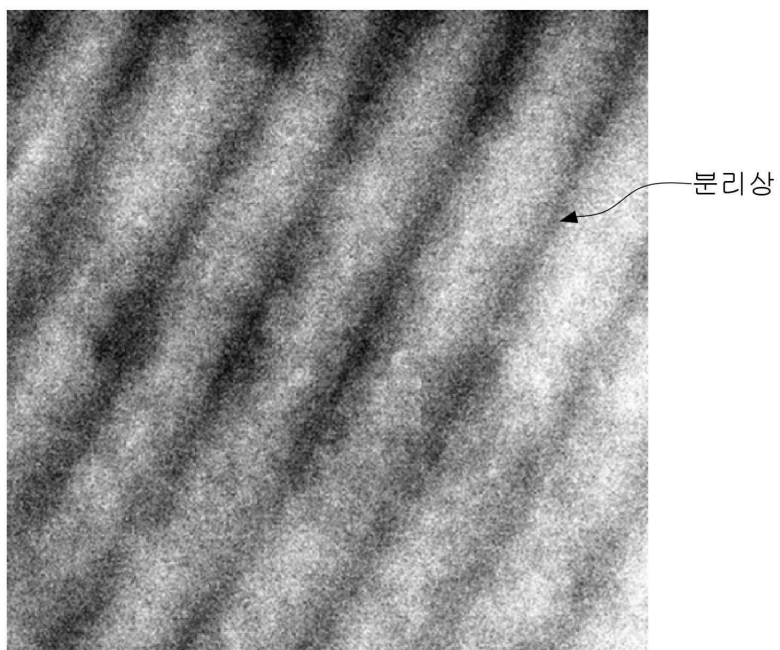
도면2



도면3

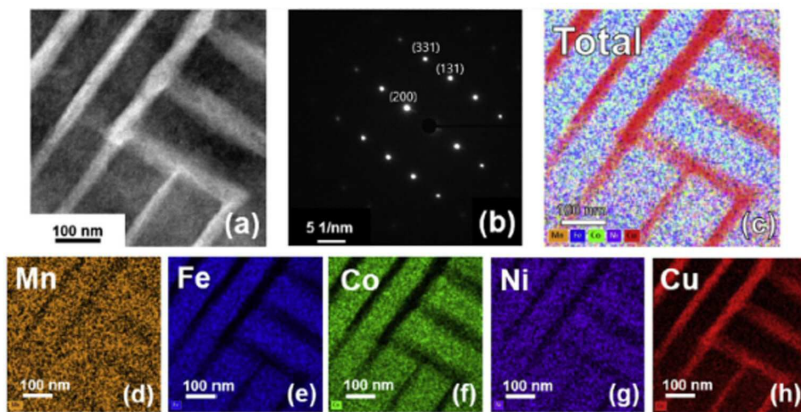


도면4

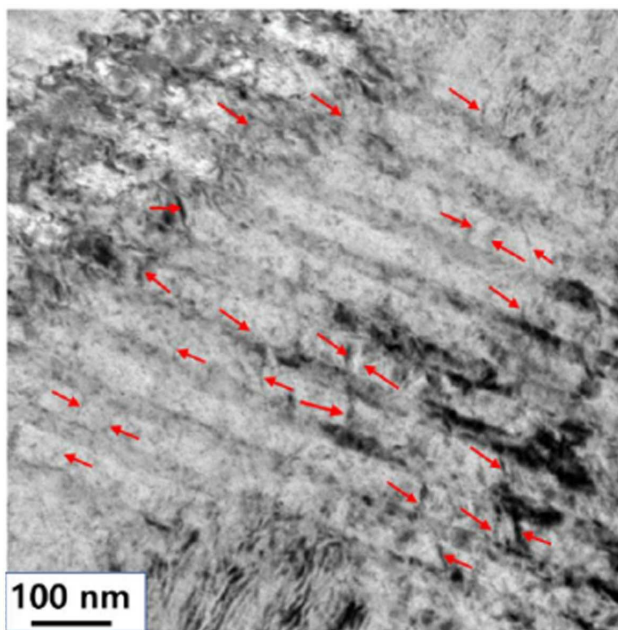


도면5

(a)



(b)



도면6

